4P102

多成分系第一原理計算による

極性の弱いハロゲン化水素分子への陽電子束縛機構の研究

(横市大院・生命ナノ) 小山田隆行, 立川仁典

Multicomponent *ab initio* study of positron attachment to weakly polar hydrogen halide molecules (Yokohama City Univ.) Takayuki Oyamada, Masanori Tachikawa

【序】エキゾティック粒子の1つである陽電子 e⁺ は電子と質量は同じだが、電荷が電子と逆符号の 正電荷を持つ反粒子である.電子と陽電子が衝突すると γ 線を放出して対消滅するが、対消滅まで の短い時間に原子・分子に一時的に束縛され、陽電子化合物を形成することが知られている [1,2]. Crawford のモデルによると双極子モーメントが 1.625 D 以上 (D は debye)の極性分子が陽電子を 束縛可能である [3].陽電子を束縛する分子の代表が、極性の強いアルカリ金属水素化分子であり、 LiH (6.02D) \rightarrow NaH (7.00D) \rightarrow KH (8.79D) と系が大きくなるにつれて、双極子モーメントは大き くなる [4-6].しかし最近、無極性分子 CS₂ に陽電子が束縛されることが実験的に報告されて注目 を集め [7]、その陽電子束縛機構には分子振動効果の重要性が示唆されている [8].

ハロゲン化水素分子は弱い極性を持ち、FH(1.83D) → HCl(1.11D) → HBr(0.83D) と系が大きく なるにつれ、双極子モーメントは小さくなる. FH の平衡構造の双極子モーメントは陽電子束縛が可 能とされる閾値より僅かに大きな値であるが、HCl, HBr のそれは閾値よりも小さい. FH への陽電 子束縛の可能性については、拡散モンテカルロ (DMC) 法による研究が行われているが、陽電子親和 力 (PA:親分子 X と陽電子化合物 [X; e⁺] のエネルギー差) の値は統計誤差と同程度であり、DMC 法のような高精度計算からも結論が得られていない [9].最近、Wołcyrz らは陽電子と電子の運動を 断熱近似的に分離する計算方法により研究を行っている [10].しかし、その PA は 3.67×10^{-7} eV と極めて小さく、陽電子と F 核の平均距離は 5089 bohr と非常に大きな値であるため陽電子が束 縛された結果とは言い難い.核間距離 R が大きくなるにつれ、FH の双極子モーメントと分極率は 増加するため、陽電子束縛には分子振動効果の寄与が重要と示唆されている [10].本研究は、この 点に着目し、電子-陽電子相関効果のみならず、分子振動効果を考慮して、ハロゲン化水素分子への 陽電子束縛機構を解明する第一歩として、陽電子化合物 [FH; e⁺] について研究を行った.

【計算方法】物理量期待値 $\langle \mathcal{O} \rangle$ の分子振動を考慮した振動平均値 $\langle \overline{\mathcal{O}} \rangle_{\nu}$ は、次式で求められる [8,11].

 $\langle \overline{\mathcal{O}} \rangle_{\nu} \equiv \int \langle \mathcal{O}(\boldsymbol{R}_{v}) \rangle \times |\Psi_{\nu}(\boldsymbol{R}_{v})|^{2} d\boldsymbol{R}_{v}, \quad \nu:$ 振動量子数, $\Psi_{\nu}:$ 規格化された振動波動関数 (1)

ここで \mathbf{R}_v は基準振動座標 (2 原子分子では核間距離 R) を表す.上式の \mathbf{R}_v についての積分は振動の確率密度による加重平均を意味するが、〈〉は電子-陽電子波動関数に対する期待値を意味する. 〈 \mathcal{O} 〉として垂直 PA を取れば振動平均 PA が求められる.振動波動関数 Ψ_ν を得るため、断熱近似下で FH と [FH; e⁺] のポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を求めた. PEC の計算には、任意の適切な第一原理計算手法を用いることができるが、今回は、電子-陽電子相関のみを考慮した配置間相互作用法 (電子基底: 6-311++G(2d,2p)、陽電子基底: 10s6p3d2f1g even-tempered GTFs) を用いた.

陽電子密度は、陽電子が分子の周辺に空間的にどのように分布し束縛されているかを知る上で重要な情報である. 陽電子密度 $\rho^{(p)}(\mathbf{r}_{p};\mathbf{R})$ は陽電子座標 \mathbf{r}_{p} に顕に依存するが、核座標 \mathbf{R} にはパラメータ的に依存する. 分子振動効果を考慮して初めて陽電子が束縛する場合、その陽電子束縛機構を解明するには、分子振動効果を考慮した陽電子密度の解析が重要である. (1) 式において、 $\langle \mathcal{O} \rangle$ として陽電子密度を取れば、振動平均陽電子密度 $\bar{\rho}_{\nu}^{(p)}(\mathbf{r}_{p})$ を定義できる [11]:

振動平均陽電子密度:
$$\overline{\rho}_{\nu}^{(\mathrm{p})}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{p}}) \equiv \int \rho^{(\mathrm{p})}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{p}};\boldsymbol{R}_{v}) \times \left|\Psi_{\nu}^{[\mathrm{X};\mathrm{e}^{+}]}(\boldsymbol{R}_{v})\right|^{2} d\boldsymbol{R}_{v}.$$
 (2)

陽電子密度 $\rho^{(p)}(\mathbf{r}_p; \mathbf{R})$ と異なり,振動平均陽電子密度は、核座標 \mathbf{R} に依存しない.振動を考慮した分子構造は、 $\langle \mathcal{O} \rangle$ として核座標 \mathbf{R} を取り振動平均することで得られる.



図1:FH (青線)と[FH; e⁺] (赤線)のPECと、双極子モーメント µ,陽電子密度の核間距離 R 依存性.

【結果】図1にFHと[FH; e⁺]のPECと,双極子モー メント μ および陽電子密度の核間距離 R 依存性を示 す.FH の双極子モーメントは R にほぼ線形に比例 して大きくなっている.陽電子密度は,平衡核間距離 $(R_{eq}=1.696 \text{ bohr})$ 近傍では拡がった分布であったが, Rが大きくなるにつれ,F 核の外側の領域へ局在化し ている.図1のPECから1次元振動の問題を直接数値 的に解き,非調和な振動波動関数 Ψ_{ν} を得た.

図 2 に, (2) 式により求めた振動量子数 $\nu = 0$ の [FH; e⁺] の振動平均陽電子密度を示す. $\nu = 0$ の振動平均核 間距離は非調和効果により $\langle R_{\text{F-H}} \rangle_{\nu=0} = 1.723$ bohr と なった. FH の F 核の外側に陽電子密度が分布してい る点では、Wołcyrz らの結果と一致しているが、本研究 の結果と比べ、Wołcyrz らの陽電子密度は数桁も小さ く、非常に拡がった分布である [10]. これに対し本研究 の振動平均陽電子密度は、遥かにコンパクトな分布で あり、陽電子がより顕著に束縛されていると言える.



図2: [FH; e⁺]の振動平均陽電子密度.



図 3 に, (1) 式により求めた FH の振動平均双極子 モーメントと振動平均 PA の振動量子数 ν への依存性 図 3: FH の振動平均双極子モーメント と振動平均 PA の振動量子数 ν 依存性.

を示す. $\nu \leq 6$ では, 振動平均 PA は 1 meV 以下であったが, ν の増加に伴い振動平均陽電子密度 および振動平均 PA の値は増加する. これは ν が大きくなるにつれ, 振動波動関数が核間距離 R の 大きな領域へ拡がりを持つことと, R の大きな領域で双極子モーメントが増大することの相乗効果 によると考えられる. 図 3 に示すように $\nu \geq 7$ では, FH への弱いが有意な陽電子束縛を確認した.

 [1] 陽電子計測の科学,(日本アイソトープ協会,1993).
[2] M.Charlton and J.W.Humberston, Positron Physics, (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
[3] O.H.Crawford, Proc. Phys. Soc. 91, 279 (1967); Mol.Phys. 20, 585 (1971).
[4] Y.Kita et al., J. Chem. Phys. 135, 054108 (2011).
[5] Y.Yamada et al., Eur. Phys. J. D 68, 63 (2014).
[6] T.Oyamada and M.Tachikawa, Eur. Phys. J. D, in press (2014).
[7] J.R.Danielson et al., Phys. Rev. Lett. 104, 233201 (2010).
[8] K.Koyanagi et al., Int. J. Quant. Chem. 113, 382 (2013); K.Koyanagi et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 16208 (2013).
[9] D.Bressanini et al., J. Chem. Phys. 109, 1716 (1998).
[10] M.Wołcyrz et al., J. Phys. B 45, 085104 (2012).
[11] F.A.Gianturco et al., Phys. Rev. A73, 022705 (2006).